

## 明細書

## 酸化チタン粉末及びその製造方法

## 技術分野

- 5      本発明は比表面積が大きくかつルチル化率の高い酸化チタン粉末及びその製造方法に係り、特には、比表面積が大きくかつルチル化率を任意に制御し得る、電子材料、紫外線遮蔽材料、光触媒材料、ディスプレイの反射防止膜、プラズマディスプレイなどの基盤用隔壁に用いるガラス材のフィラー材、または各種触媒の担体などに適した屈折率の高い酸化
- 10    チタン粉末の製造方法に関する。

## 背景技術

- 酸化チタン粉末は、白色顔料として古くから利用されており、近年は化粧品などの紫外線遮蔽材料、光触媒、コンデンサ、サーミスタの構成材料あるいはチタン酸バリウムの原料等電子材料に用いられる焼結材料
- 15    に広く利用されている。また、酸化チタンは可視光付近の波長領域において大きな屈折率を示すため、可視光領域では殆ど光吸収は起こらない。このことから最近化粧料、医薬あるいは塗料等の紫外線遮蔽が要求されるような材料や、液晶ディスプレイ表示部やプラスチックレンズなどの反射防止膜として利用されている。反射防止膜は通常フッ素樹脂、シリ
- 20    コーン系樹脂などの低屈折率の樹脂などで形成される層と、高屈折率層を交互に重ねたものであり、酸化チタンはこの反射防止膜の高屈折率層の材料として用いられている。さらに最近需要の増えているプラズマディスプレイにおいては、その輝度を向上させるため、基盤用隔壁に用いられるガラス材に酸化チタンを被覆して反射率の改善を図ったり、ガ
- 25    ラス材にルチル型酸化チタン粉末を配合して屈折率の改善を図ったりしている。

なお、ルチル型酸化チタンは、アナターゼ型酸化チタンに比べ、紫外線遮蔽効果や高屈折率などの光学的特性や高誘電特性などの電気特性において優れた性能を発揮することが知られている。

酸化チタンの膜を形成するには、従来様々な方法が検討されている。

- 5  例えば、基板表面に酸化チタンの薄膜を形成させる方法としては、蒸着法、CVD法、スパッタ法などのドライ法、ゾルーゲル法、メッキ法、電解重合法などのウェット法が知られている。しかしながらこれらの方法においてルチル型酸化チタン膜を形成するためには、酸化チタン膜を形成した後600℃以上に加熱処理する必要がある、このため用いられる
- 10  基材がガラス、セラミックスあるいは金属などの無機材料に限られ、その用途が限定されていた。そのためルチル型などの結晶性を持つ酸化チタン粉末をペーストなどの分散液とし、これを基材に塗布して膜を形成することも検討されている。しかしこのような酸化チタン粉末の塗布による方法において、膜の透明性を確保するために粒径をより小さくする
- 15  必要がある。しかしながら従来の気相法や液相法を用いてより粒径の小さい酸化チタン粉末を製造しようとした場合、得られる酸化チタンの結晶型はルチル型にはならず、アモルファスあるいはアナターゼ型を相当量含むものであった。ルチル型に変換するためには更にこれらの酸化チタンを加熱処理することが必要であり、この加熱処理によって粒子の
- 20  凝集が生じ、結果として微粒子を維持したままルチル型の酸化チタン粉末を得ることは困難であった。

- 微粒子のルチル型酸化チタンを得る方法としては、特開平7-291629号公報に、超微粒子状アモルファス酸化チタンを、無機酸水溶液中で熟成させることにより超微粒子状ルチル型酸化チタンに変換する方法が開示されている。具体的には、有機チタン化合物や四塩化チタンから生成したアモルファス酸化チタンを塩酸水溶液や硫酸水溶液中で72
- 25

～2400時間熟成させた後、洗浄し乾燥させてルチル型酸化チタン微粒子を得るものである。

特開平7-291629号公報記載の方法によれば、得られた酸化チタン微粒子中にはルチル型結晶は含まれるものの、全体のルチル化率は必ずしも高くなく、より一層の改善が望まれていた。また、このような方法では、製造に長時間を要し、また工程も煩雑であり生産性が低く、実際に工業的には採用し難いという問題がある。

また、比表面積が比較的大きい微粒子の酸化チタン粉末は従来から知られているものの、これらの酸化チタン粉末はルチル型とアナターゼ型の混合物であって、比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上の場合にはルチル含有率（またはルチル化率）は約70%以下であった。このように通常酸化チタン粉末はルチルとアナターゼの混合体であるため、粒度分布が比較的広いものであった。

一方、積層セラミックコンデンサの誘電体材料に用いられるチタン酸バリウムなどの原料に酸化チタン粉末が用いられる場合、誘電体粉末の粒径および粒度分布は、使用する酸化チタンの粒度また粒度分布に依存することが知られている。近年の小型化、高容量化のため、積層セラミックコンデンサの積層数は年々増加し、誘電体層および電極層は薄層化している。したがって、用いられる酸化チタン粉末は、より粒径が小さくかつ粒度分布の狭い粉末が要求されている。また、粉末の溶媒に対する分散性も重要であり、この点からも粒度分布の狭い粉末が要求されている。

また、アナターゼ型酸化チタンはルチル型酸化チタンに比べ光活性が高く、光触媒材料に好適であることが知られている。このため、粒径が小さく、粒度分布が狭く、比表面積が大きい酸化チタン粉末であって、ルチル化率の高いルチル型酸化チタン粉末とルチル化率の低いアナター

ゼ型酸化チタン粉末を任意に製造することのできる方法があれば、用途毎に製造条件を決定して効率的に目的物を得ることができて都合がよい。

- 従って、本発明の目的は、より粒径が小さく、粒度分布が狭く、比表面積が大きく、かつルチル化率の高いルチル型酸化チタン粉末およびその製造方法を提供することにある。また、本発明の目的は、ルチル化率の低いアナターゼ型酸化チタン粉末を任意に製造することのできる製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

- 10 本発明者は、上記従来技術に残された課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、四塩化チタンを気相状態で加水分解あるいは酸化する気相法において、高比表面積であり、かつルチル化率を任意に制御し得る方法を見出し、本発明を完成するに至った。

- 即ち、本発明の酸化チタン粉末は、ルチル化率が80%以上であって、  
15 BET比表面積が $30\text{ m}^2/\text{g}$ 以上である。

また、本発明は、四塩化チタンガス、酸素ガス、水素ガス及び水蒸気を気相状態で反応させ酸化チタン粉末を製造する方法において、水蒸気の供給量を、四塩化チタンをすべて酸化する化学当量以上することを特徴とする酸化チタン粉末の製造方法を提供するものである。

- 20 本発明の酸化チタン粉末は、従来のものとは異なり、ルチル化率が高いにも拘わらずBET比表面積が大きいものである。

- また、本発明の酸化チタン粉末の製造方法は、比表面積が大きく微粒子であるにもかかわらずルチル化率の非常に高い酸化チタン粉末や、高比表面積のアナターゼ型酸化チタン粉末を任意に製造でき、この方法で  
25 得られた酸化チタン粉末は、チタン酸バリウムなどの電子材料、紫外線遮蔽材料、光触媒材料、反射防止膜や高反射率が要求されるプラズマデ

ィスプレイなどのガラス基材へのコート材やフィラー材として有効である。

発明を実施するための最良の形態

本発明の酸化チタン粉末において、ルチル化率は80%以上100%  
5 以下、好ましくは85%以上100%以下、より好ましくは90%以上100%以下である。ルチル化率がこのような高い範囲であれば、例えば紫外線遮蔽効果や高屈折率などの工学的特性や、高誘電特性などの電気特性において優れた性能を発揮する。

ここで、ルチル化率の測定方法は、ASTM D3720-84の方法に従いX線  
10 回折測定を行い、ルチル型結晶酸化チタンの最強回折線（面指数110）のピーク面積（ $I_r$ ）と、アナターゼ型結晶酸化チタンの最強回折線（面指数101）のピーク面積（ $I_a$ ）を求め、次式により算出して求められる。

ルチル化率（重量%） $= 100 - 100 / (1 + 1.2 \times I_r / I_a)$

15 式中、前記ピーク面積（ $I_r$ ）及びピーク面積（ $I_a$ ）は、X線回折スペクトルの該当回折線におけるベースラインから突出した部分の面積をいい、その算出方法は公知の方法で行えばよく、例えば、コンピュータ計算、近似三角形化などの手法により求められる。

また本発明の酸化チタン粉末において、BET比表面積は30 m<sup>2</sup>/  
20 g以上100 m<sup>2</sup>/g以下、好ましくは33 m<sup>2</sup>/g以上100 m<sup>2</sup>/g以下、より好ましくは35 m<sup>2</sup>/g以上100 m<sup>2</sup>/g以下である。BET比表面積が30 m<sup>2</sup>/g以上であれば、酸化チタン粉末の粒径が小さいものが得られる。

また当該酸化チタン粉末において、平均粒径は特に制限されないが、  
25 SEM写真での画像解析による平均粒径で100 nm以下、好ましくは5～70 nmである。酸化チタン粉末粒径がこのように小さければ、例

えば積層セラミックコンデンサの積層数が増加し、誘電体層および電極層が薄層化しても対応できる。

さらに、本発明の酸化チタン粉末は不純物の極めて少ない高純度であることが望ましく、酸化チタン粉末中に含まれるFe、Al、SiおよびNaが各々100ppm未満でありかつClが1000ppm未満である。望ましくは、Fe、Al、SiおよびNaが各々20ppm未満であり、Clが500ppm未満、さらに望ましくは50ppm未満である。

10 以上のように、本発明の酸化チタン粉末は、比表面積が大きく微粒子であるにも関わらずルチル化率は非常に高く、さらに高純度であるので、チタン酸バリウムなどの電子材料に用いた場合、誘電特性などの電気特性に優れるという利点を有する。

本発明の酸化チタン粉末を製造する方法としては、特に制限されないが、例えば、四塩化チタンを気相中で酸素と接触させ酸化させる気相酸化法、燃焼して水を生成する水素ガス等の可燃性ガスと酸素を燃焼バーナーに供給し火炎を形成し、この中に四塩化チタンを導入する火炎加水分解法などの気相法、および四塩化チタン、アルコキシチタンまたは硫酸チタニルなどを液相状態で反応させて酸化チタンを得る液相法が挙げられる。これらの製法のなかでも、特に四塩化チタンを気相状態で加水分解あるいは酸化反応させる気相法が本発明の高いルチル化率かつ高い比表面積を有する酸化チタン粉末を効率よく製造できる面で有利である。また、気相法は四塩化チタンを水素ガス、酸素ガスあるいは水蒸気と接触させ反応させるので、液相法で得られる酸化チタンのような不純物元素が混入また残留することがない。また、本発明の酸化チタン粉末は、後記する本発明の酸化チタンの製造方法により製造されることができる。

また、本発明の酸化チタン粉末の製造方法は、四塩化チタンガス、酸素ガス、水素ガス及び水蒸気を気相状態で反応させ酸化チタン粉末を製造する方法において、水蒸気の供給量を、四塩化チタンをすべて酸化する化学当量以上とする。水蒸気の供給量が、四塩化チタンをすべて酸化する化学当量未満であると、酸化チタンの生成反応が均一に行われな

5 いたため、生成した酸化チタンの結晶制御ができず、高比表面積でルチル化率の高い酸化チタン粉末や、高比表面積でアナターゼ型の酸化チタン粉末を得ることは難しい。

ここで、四塩化チタンをすべて酸化する化学当量とは、四塩化チタンを水蒸気のみで反応させる場合の水蒸気の化学当量を意味し、つまり四塩化チタン1モルに対して水蒸気（水）を2モルである。本発明の方法において、水蒸気は四塩化チタンに対して過剰、具体的には供給ガスを標準状態としたときガスの容量で四塩化チタンガスの10倍以上、好ましくは100倍以上の水蒸気を供給し反応させる。また、酸素の供給量

10

15 についても、四塩化チタンをすべて酸化する化学当量以上（四塩化チタン1モルに対して酸素1モル）が好ましく、具体的には供給ガスを標準状態としたときガスの容量で四塩化チタンガスの10倍以上の酸素を供給し反応させる。

上記各成分の反応部への供給量比であるが、各供給ガスが標準状態としたとき四塩化チタン11（ガス）に対する水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気の供給量は第1表のとおりである。

20

第1表

	通常範囲	好ましい範囲	より好ましい範囲
水素ガス（1）	10～500	20～200	30～100
酸素ガス（1）	10～500	20～200	30～100
水蒸気（1）	100～2000	300～1500	500～1000

上記各原料ガスの供給量は、反応スケールあるいは各ガスを供給するノズル径等により異なるので適宜設定するが、反応部での各ガス、特に四塩化チタンガスの供給速度は乱流域になるように設定することが望ましい。また、供給する上記の各成分をアルゴンや窒素のごとき不活性ガスで希釈し反応部に供給し反応させることもできる。以上のように本発明の方法では、四塩化チタンに対して水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気の供給量を上記のような範囲に設定して反応を行うことによって、高比表面積でかつルチル化率の高い酸化チタン粉末およびルチル化率の低いアナターゼ型酸化チタン粉末を得ることができる。

10      また、上記の四塩化チタンガス、酸素ガス、水素ガス及び水蒸気を反応部に供給する際に、予め加熱して供給して反応させることが望ましく、具体的には300～1200℃、好ましくは450～950℃に加熱する。

次いで反応させ酸化チタン粉末を生成させるが、このような酸化チタン粉末を気相反応で形成するためには、酸化チタンが生成する温度以上であり、具体的には、900℃以下、好ましくは400～900℃、特に好ましくは450～850℃である。

本発明において上述した各供給ガスの予熱温度および反応温度を制御することによって、生成される酸化チタン粉末のルチル化率（ルチル含有率）を制御することができる。具体的には、ルチル化率80%以上のように高い酸化チタン粉末を製造する場合、予熱温度が750～950℃で反応温度は750～900℃で行い、ルチル化率20%以下のようにルチル化率の低いアナターゼ型酸化チタン粉末を製造する場合、予熱温度が400～700℃で反応温度は450～700℃で行う。

25      上記のように各成分を反応させ酸化チタン粉末を生成させた後、生成粒子の凝集を防ぐために、少なくとも酸化チタン粒子が焼成する温度以



下、具体的には300℃未満まで可及的速やかに冷却を行う。

上記のように得られた酸化チタン粉末は、その後粉末に含まれる塩化水素などの塩素分を加熱処理などにより除去し、必要に応じて分級あるいは篩分を行う。

- 5      以下本発明の酸化チタン粉末を製造する具体的なプロセスの一例を示す。まず、液状の四塩化チタンを予め500～900℃に加熱し、気化させ、必要に応じて窒素ガスで希釈し反応炉に導入する。四塩化チタンの導入と同時に、予め500～900℃加熱した酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気を必要に応じて窒素ガスで希釈して反応炉に導入し、酸化反
- 10    応を行うが反応温度は通常450～900℃、好ましくは500～900℃である。本発明の酸化チタン粉末を得るためにはこのように比較的低温で酸化反応を行うことが望ましい。生成した酸化チタン粉末を冷却部に導入し、空気などの冷却ガスを酸化チタン粉末に接触させ、酸化チタン粉末を300℃以下に冷却する。その後生成した酸化チタン粉末を
- 15    捕集し、酸化チタン粉末中に残留する塩素分を、真空加熱、空気あるいは窒素ガス雰囲気中での加熱あるいはスチーム処理等の加熱処理あるいはアルコールとの接触処理により除去し、本発明の酸化チタン粉末を得ることができる。

- 20    気相法によりルチル型酸化チタン粉末を得る場合、750～950℃のような比較的高い温度条件で製造することによって、酸化チタン粉末を無機酸水溶液中で熟成するなどのアナターゼ型酸化チタンをルチル化する工程を別途行わなくとも、高い比表面積を有するルチル型酸化チタン粉末を効率よく製造することができる。また、450～700℃のような比較的低い温度条件で製造することによって、効率よく高比表面積
- 25    のアナターゼ型酸化チタン粉末を製造することができる。

本発明の酸化チタン粉末の製造方法では、比表面積が大きく微粒子で

あるにもかかわらずルチル化率の非常に高い酸化チタン粉末や、高比表面積のアナターゼ型酸化チタン粉末を任意に製造することができ、これらの酸化チタン粉末は粒度分布が狭くさらに高純度であるので、チタン酸バリウムなどの電子材料用に用いた場合、誘電特性などの電気特性に

5 優れるという利点を有する。

また、本発明の製造方法によれば、前記本発明の酸化チタン粉末を製造することができる。

次に、実施例を挙げて本発明を更に具体的に説明するが、これは単に例示であって本発明を制限するものではない。

#### 10 実施例 1

四塩化チタンを気相中で酸素ガス、水素ガスおよび水蒸気と接触させ酸化させる気相法により酸化チタン粉末を調製した。まず、多重管バーナーを上部に具備した内径 400 mm の気相反応管において、多重管バーナーに、800℃に予熱し気化させた四塩化チタンガスを窒素ガスで希  
15 釈して供給し、一方別の供給ノズルより 800℃に予熱した水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気を供給し、気相反応管内で 800℃にて酸化反応させ、酸化チタン粉末を生成させた。このとき四塩化チタンは標準状態として 500 ml / 分、酸素ガスは 20 l / 分、水素ガスは 20 l / 分、水蒸気は 370 l / 分でそれぞれ供給した。その後、気相反応管の下部に  
20 位置する冷却部に室温の乾燥空気を 800 l / 分で供給し、生成した酸化チタン粉末を冷却した。その後、得られた酸化チタン粉末を大気中で 350℃～400℃で 10 時間加熱処理した。このようにして得られた酸化チタン粉末について平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量および粒度分布を測定し、その結果を第 2 表に示した。なお、酸化チ  
25 タン粉末の平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量および粒度分布は以下の方法により測定した。

(平均粒径)

電子顕微鏡 (SEM) により粉末を観察し、インターセプト法により測定した。なお、解析数は 200 個である。

(ルチル化率)

- 5 ASTM D 3720-84 に従い X 線回折パターンにおける、ルチル型結晶酸化チタンの

最強干渉線 (面指数 110) のピーク面積 ( $I_r$ ) と、酸化チタン粉末の最強干渉線 (面指数 101) のピーク面積 ( $I_a$ ) を求め前述の算出式より求めた。なお、X 線回折測定条件は下記の通りである。

- 10 (X 線回折測定条件)

---

回折装置 RAD-1C (株式会社リガク製)

X 線管球 Cu

管電圧・管電流 40 kV、30 mA

- 15 スリット DS-SS : 1 度、RS : 0.15 mm

モノクロメータ グラファイト

測定間隔 0.002 度

計数方法 定時計数法

---

- 20 (比表面積)

BET 法により測定した。

(不純物の定量)

酸化チタン中の Fe, Al, Si および Na 成分については原子吸光法により測定した。酸化チタン中の Cl 成分については吸光光度法によ

- 25 り測定した。

(粒度分布)

レーザー光散乱回折法粒度測定機（L A - 7 0 0 : 堀場製作所）を用い、適量の酸化チタン粉末を純水に懸濁させてから分散剤を添加し超音波をかけて 3 分間分散させ、粒度を測定し、体積統計値の粒度分布を求めた。なお、粒度分布は、D 9 0（積算粒度で 9 0 % の粒径（ $\mu$  m )),  
5 D 5 0（積算粒度で 5 0 % の粒径（ $\mu$  m )), D 1 0（積算粒度で 1 0 % の粒径（ $\mu$  m )) を求め、粒度分布（S P A N）を下記式で算出した。

$$S P A N = (D 9 0 - D 1 0) / D 5 0$$

#### 実施例 2

四塩化チタンガス、水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気予熱温度を 8 5  
10 0 °C にした以外は実施例 1 と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粒子の粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量及び粒度分布を第 2 表に示した。

#### 実施例 3

四塩化チタンガス、水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気予熱温度を 9 0  
15 0 °C にした以外は実施例 1 と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粒子の粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量及び粒度分布を第 2 表に示した。

#### 実施例 4

水素ガスおよび酸素ガスの供給量をそれぞれ 4 0 1 / 分にした以外は  
20 実施例 1 と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粒子の粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量及び粒度分布を第 2 表に示した。

#### 実施例 5

まず、多重管バーナーを上部に具備した内径 4 0 0 m m の気相反応管  
25 において、多重管バーナーに、7 0 0 °C に予熱し気化させた四塩化チタンガスを窒素ガスで希釈して供給し、一方別の供給ノズルより 7 0 0 °C

に予熱した水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気を供給し、気相反応管内で 700℃にて酸化反応させ、酸化チタン粉末を生成させた。このとき四塩化チタンは標準状態として 500 ml / 分、酸素ガスは 20 l / 分、水素ガスは 20 l / 分、水蒸気は 370 l / 分でそれぞれ供給した。その

5 後、気相反応管の下部に位置する

冷却部に室温の乾燥空気を 800 l / 分で供給し、生成した酸化チタン粉末を冷却した。その後、得られた酸化チタン粉末を大気中で 350℃ ~ 400℃で 10 時間加熱処理した。このようにして得られた酸化チタン粉末について平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量および

10 粒度分布を測定し、その結果を第 2 表に示した。

#### 実施例 6

四塩化チタンガス、水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気予熱温度を 600℃にし、反応温度を 600℃にした以外は実施例 1 と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粒子の粒径、ルチル化率、比表

15 面積、不純物の含量および粒度分布を第 2 表に示した。

#### 実施例 7

四塩化チタンガス、水素ガス、酸素ガスおよび水蒸気予熱温度を 500℃にし、反応温度を 500℃にした以外は実施例 1 と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粒子の粒径、ルチル化率、比表

20 面積、不純物の含量および粒度分布を第 2 表に示した。

#### 実施例 8

水素ガスおよび酸素ガスの供給量をそれぞれ 40 l / 分にした以外は実施例 6 と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粒子の粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量および粒度分布を第 3 表

25 に示した。

#### 実施例 9

水素ガスおよび酸素ガスの供給量をそれぞれ50 l /分にした以外は実施例6と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粒子の粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量および粒度分布を第3表に示した。

#### 5 実施例 10

水素ガスおよび酸素ガスの供給量をそれぞれ60 l /分にした以外は実施例6と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粒子の粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量および粒度分布を第3表に示した。

#### 10 実施例 11

水素ガスおよび酸素ガスの供給量をそれぞれ40 l /分にした以外は実施例7と同様に酸化チタン粉末を製造した。得られた酸化チタン粒子の粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量および粒度分布を第3表に示した。

#### 15 比較例 1

まず、多重管バーナーを上部に具備した内径400 mmの気相反応管において、多重管バーナーに、1100℃に予熱し気化させた四塩化チタンガスを窒素ガスで希釈して供給し、一方別の供給ノズルより1000℃に予熱した酸素ガスと水蒸気の混合ガスを供給し、気相反応管内で1000℃にて酸化反応させ、酸化チタン粉末を生成させた。このとき四塩化チタンは標準状態として500 ml /分、酸素ガスは340 ml /分、水蒸気は850 ml /分でそれぞれ供給した。その後、気相反応管の下部に位置する冷却部に室温の乾燥空気を800 l /分で供給し、生成した酸化チタン粉末を冷却した。

25 このようにして得られた酸化チタン粉末について平均粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量及び粒度分布を測定し、その結果を第3表に示

した。

## 比較例 2

まず、多重管バーナーを上部に具備した内径 400 mm の気相反応管において、多重管バーナーに、800℃に予熱し気化させた四塩化チタン及び水素ガスの混合ガスを供給し、一方別の供給ノズルより 800℃に予熱した酸素ガスを供給し、気相反応管内で約 1000℃にて酸化反応させ、酸化チタン粉末を生成させた。このとき四塩化チタンは 60 l/分、水素ガスは 40 l/分、酸素ガスは 380 l/分でそれぞれ供給した。その後、気相反応管の底部から空気を 400 l/分で挿入し、生成した酸化チタン粉末を冷却した。その後、得られた酸化チタン粉末を大気中で 350℃～400℃で 10 時間加熱処理した。このようにして得られた酸化チタン粉末について粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量および粒度分布を測定し、その結果を第 3 表に示した。

## 比較例 3

まず、多重管バーナーを上部に具備した内径 400 mm の気相反応管において、多重管バーナーに、約 800℃に予熱し気化させた四塩化チタンガスを供給し、一方別の供給ノズルより 800℃に予熱した酸素ガス及び水蒸気を供給し、気相反応管内で約 1000℃にて酸化反応させ、酸化チタン粉末を生成させた。このとき四塩化チタンは 200 l/分、酸素ガスは 380 l/分、水蒸気は 170 l/分でそれぞれ供給した。その後、気相反応管の底部から空気を 100 l/分で挿入し、生成した酸化チタン粉末を冷却した。その後、得られた酸化チタン粉末を大気中で 350℃～400℃で 10 時間加熱処理した。このようにして得られた酸化チタン粉末について粒径、ルチル化率、比表面積、不純物の含量および粒度分布を測定し、その結果を第 3 表に示した。

第 2 表

	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	実施 例 5	実施 例 6	実施 例 7
SEM径 (nm)	38	48	52	50	39	42	42
ルチル化率 (%)	90.0	91.7	89.5	92.2	12.0	2.0	0.7
BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	43.0	35.0	34.0	34.5	43.0	39.5	40.4
不純物の含量 (ppm)							
F e	10	10	10	10	10	10	10
A l	10>	10>	10>	10>	10>	10>	10>
S i	10>	10>	10>	10>	10>	10>	10>
N a	10>	10>	10>	10>	10>	10>	10>
C l	100	80	90	80	80	80	80
粒度分布							
D 9 0	1.10	0.83	0.81	0.97	0.91	1.02	0.95
D 5 0	0.29	0.35	0.30	0.39	0.27	0.32	0.30
D 1 0	0.13	0.15	0.19	0.14	0.15	0.15	0.16
S P A N	3.3	1.9	2.1	2.1	2.8	2.7	2.6



第 3 表

	実施 例 8	実施 例 9	実施 例 10	実施 例 11	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
SEM径 (nm)	40	35	30	37	80	132	163
ルチル化率 (%)	6.2	11.8	3.2	2.2	91.5	85.0	87.5
BET比表面積 (m <sup>2</sup> /g)	42.4	45.0	46.2	44	22	12.5	10.3
不純物の含量 (ppm)							
F e	10	10	10	10	10	10	10>
A l	10>	10>	10>	10>	10>	10>	10
S i	10>	10>	10>	10>	10>	10>	10>
N a	10>	10>	10>	10>	10>	10>	10>
C l	80	80	80	80	110	40	100
粒度分布							
D 9 0	0.85	0.92	0.95	0.90	1.50	1.60	1.62
D 5 0	0.28	0.25	0.25	0.28	0.40	0.37	0.48
D 1 0	0.13	0.15	0.12	0.16	0.25	0.23	0.30
S P A N	2.6	3.1	3.3	2.6	3.1	3.7	2.7

第 2 表及び第 3 表から明らかなように、実施例 1～4 はいずれも、水蒸気は四塩化チタンに対して過剰に供給し 800～900℃で反応させるため、得られた酸化チタン粉末のルチル化率は 89.5%以上と高くかつ比表面積 34 m<sup>2</sup>/g 以上と高かった。実施例 5～11 はいずれも、水蒸気は四塩化チタンに対して過剰に供給し 500～700℃で反応させるため、得られた酸化チタン粉末のルチル化率は 12.0%以下と低くかつ比表面積 39.5 m<sup>2</sup>/g 以上と高かった。また、実施例 1～11 で得られた酸化チタン粉末は平均粒径は 50 nm 以下と非常に微粒子にも拘わらず、狭い粒度分布を有しており、同時に溶媒中での分

散性にも優れていた。比較例 1 および 3 は、水素ガスの供給がなく、水蒸気量が過剰には供給されないため、比表面積は  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  未満となり、粒度分布も広いものであった。また、比較例 2 は、水蒸気の供給がないため、比表面積が小さく、また粒度分布も広いものであった。

5 実施例 12～15、及び比較例 4～6

実施例 1～4 および比較例 1～3 で得られた酸化チタンと、炭酸バリウムを同モルずつ混合し、ボールミルで湿式粉碎した。次いで、濾過、乾燥した後、室温から  $1140^\circ\text{C}$  まで昇温速度  $180^\circ\text{C}/\text{時間}$  で加熱し、 $1140^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成し、チタン酸バリウム粉末を得た。得られたチタン酸バリウム粉末 100 モルに対し、酸化バリウム 0.58 モル、酸化カルシウム 0.42 モル、酸化マグネシウム 2.00 モル、酸化マンガン 0.375 モル、酸化珪素 3.00 モル、酸化ディスプロシウム 2.13 モル、酸化バナジウム 0.050 モル、酸化タンタル 0.500 モルのモル数で秤量し、これらの粉末をボールミルを用いて 16 時間湿式混合粉碎し、誘電体組成物を作製した。得られた各誘電体組成物粉末に、分散剤とバインダーとして PVB を所定量加え、更に分散媒としてセロソルブ系の有機溶剤を加え、ビーズミルにてスラリーを作製した。次いで、このスラリーをドクターブレード法にて製膜し、膜厚  $20 \mu\text{m}$  のグリーンシートを作製した。このグリーンシートに、ニッケル粉ペーストを所定の印刷パターンで印刷し、内部電極とした。内部電極が印刷されたグリーンシートを、所定枚数トリミング積層し、その後、熱プレスすることでグリーン積層体を得た。このグリーン積層体を、大気雰囲気中  $350^\circ\text{C}$  で脱バインダーの後、加湿された水素と窒素の混合ガスの中で、 $1300^\circ\text{C}$  で 2 時間焼成し、次いで、 $1000^\circ\text{C}$  で 6 時間、窒素雰囲気中でアニールした。この焼成体に、外部電極として銅ペーストを焼き付けて積層セラミックコンデンサを得た。得られた各積層セラミックコン

デンサについて、LCRメーター（1 k H、1 V）により誘電率を測定した。結果を第4表に示す。

第4表

	実施 例 12	実施 例 13	実施 例 14	実施 例 15	比較 例 4	比較 例 5	比較 例 6
誘電体組成物の作 製に使用した酸化 チタン	実施 例 1	実施 例 2	実施 例 3	実施 例 4	比較 例 1	比較 例 2	比較 例 3
誘電率 (F/m)	2880	2750	2732	2746	1530	1460	1445

- 5 第4表から明らかなように、実施例12～15の積層セラミックコンデンサは、本発明のルチル化率80%以上、BET比表面積30 m<sup>2</sup>/g以上の酸化チタン粉末（実施例1～4）を使用して製造されたチタン酸バリウムを主原料として作製された積層セラミックコンデンサであり、比較例4～6に比べて誘電率が高く、誘電特性に優れるものであった。

10

#### 産業上の利用可能性

- 本発明の酸化チタン粉末は、ガラス基材へのコート材やフィラー材として有効である。また、本発明の酸化チタン粉末の製造方法によれば、比表面積が大きく微粒子であるにもかかわらずルチル化率の非常に高い
- 15 酸化チタン粉末や、高比表面積のアナターゼ型酸化チタン粉末を任意に製造できる。

## 請求の範囲

1. ルチル化率が 80% 以上であって、BET 比表面積が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である酸化チタン粉末。
- 5 2. 前記ルチル化率が、85% 以上である請求項 1 に記載の酸化チタン粉末。
3. 前記酸化チタン粉末が、四塩化チタンを原料とする気相法で得られる請求項 1 に記載の酸化チタン粉末。
4. 前記酸化チタン粉末が、四塩化チタン、酸素ガス、水素ガス及び水蒸気を気相状態で反応して得られる請求項 1 に記載の酸化チタン粉末。
- 10 5. 前記酸化チタン粉末が、四塩化チタン、酸素ガス、水素ガス及び水蒸気を予め加熱した後、気相状態で反応して得られる請求項 1 に記載の酸化チタン粉末。
6. 四塩化チタンガス、酸素ガス、水素ガス及び水蒸気を気相状態で反応させ酸化チタン粉末を製造する方法において、水蒸気の供給量を、四塩化チタンをすべて酸化する化学当量以上とすることを特徴とする酸化チタン粉末の製造方法。
- 15 7. 前記各供給ガスを標準状態としたとき、四塩化チタンガス 1 l に対する水蒸気の供給量が 100～2000 l であることを特徴とする請求項 6 に記載の酸化チタン粉末の製造方法。
- 20 8. 前記四塩化チタンガス、酸素ガス、水素ガス及び水蒸気を予め加熱し気相状態で反応させることを特徴とする請求項 6 に記載の酸化チタン粉末の製造方法。
9. 前記酸化チタン粉末の BET 比表面積が  $30 \text{ m}^2/\text{g}$  以上である請求項 6 に記載の酸化チタン粉末の製造方法。
- 25 10. 前記反応は、反応温度 750～950℃で行い、ルチル化率が 8

0 %以上の酸化チタン粉末を得る請求項 6 に記載の酸化チタン粉末の製造方法。

- 1 1 . 前記反応は、反応温度 4 5 0 ~ 7 0 0 °Cで行い、ルチル化率が 2 0 %以下の酸化チタン粉末を得る請求項 6 に記載の酸化チタン粉末の製造方法。
- 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/014553

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G23/07

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> C01G23/00-23/08

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2001-151510 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Claims; Par Nos. [0019] to [0027], [0034] (Family: none)	1-11
X	JP 2001-151509 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 05 June, 2001 (05.06.01), Full text (Family: none)	1-11
X	JP 2001-287997 A (Toho Titanium Co., Ltd.), 16 October, 2001 (16.10.01), Claims; Par Nos. [0013] to [0026] (Family: none)	1-11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
28 December, 2004 (28.12.04)

Date of mailing of the international search report  
25 January, 2005 (25.01.05)

Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

PCT/JP2004/014553

**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X A	JP 2001-114519 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 24 April, 2001 (24.04.01), Claims & DE 10039167 A1	1-2 3-11

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01G23/07

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>7</sup> C01G23/00-23/08

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2001-151510 A (東邦チタニウム株式会社) 2001.06.05 特許請求の範囲、【0019】～【0027】、【0034】 (ファミリーなし)	1-11
X	J P 2001-151509 A (東邦チタニウム株式会社) 2001.06.05 全文 (ファミリーなし)	1-11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

2004.12.28

国際調査報告の発送日

25.1.2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

廣野 知子

4G

9266

電話番号 03-3581-1101 内線 3416



C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2001-287997 A (東邦チタニウム株式会社) 2001. 10. 16 特許請求の範囲、【0013】～【0026】 (ファミリーなし)	1-11
X A	JP 2001-114519 A (住友化学工業株式会社) 2001. 04. 24 特許請求の範囲 & DE 10039167 A1	1-2 3-11